

УДК 541.54:542.954

© 1992 г. А. П. Краснов, И. А. Грибова, Л. С. Федорова,
 Г. Е. Морозова, В. В. Степочкина, Л. И. Комарова,
 М. И. Сентюрихина, Д. В. Загоревский, Ю. А. Борисов,
 С. К. Дотдаев

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ В СМЕСИ ПОЛИАМИНОИМИДА И МОЧЕВИНОФОРМАЛЬДЕГИДНОГО ОЛИГОМЕРА

Исследован процесс образования структуры термостойкого шитого полимера, полученного из смеси термореактивных олигомеров: термически устойчивого полиаминоимида и менее термостойкого мочевиноформальдегидного олигомера. На основании ИК-спектров, золь-гель-анализа, масс-спектрометрии и расчета энергии связи установлено, что при термообработке смеси олигомеров происходит взаимодействие мочевиноформальдегидного олигомера и полиаминоимида с образованием «гибридной» структуры из химически связанных между собой сеток, превосходящей по термостойкости исходные полимеры.

В последние годы многочисленные исследования посвящены смесям термореактивных олигомеров, образующих при отверждении систему взаимопроникающих сеток [1]. Особый интерес представляют свойства подобной полимерной системы, состоящей из олигомеров, заметно различающихся по термостойкости.

В данной работе представлены результаты исследования закономерностей формирования структуры шитого полимера, полученного из смеси термореактивных олигомеров: низкомолекулярного термостойкого полиаминоимида (ПАИС) и значительно менее термостойкого мочевиноформальдегидного олигомера (МФО).

Низкомолекулярный полиаминоимид на основе 4,4'-(N,N')-бис-маленимидифенилметана и 4,4'-диаминодифенилметана синтезирован в Кемеровском научно-производственном объединении «Карболит», содержит 1,9 мас.% свободных первичных аминогрупп, вязкость 50%-ного раствора в ДМФА составляет 4,9 кПа·с. В качестве второго компонента использовали мочевиноформальдегидный олигомер марки К-411-02. Смесь олигомеров готовили в ДМФА, после чего растворитель удаляли при 353 К.

Влияние условий термообработки на формирование структуры и свойства полимеров исследовали методами ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии; термическую устойчивость оценивали на дериватографе фирмы МОМ при скорости нагревания 6 град/мин.

Ранее показано [2, 3], что формирование структуры полиаминоимида происходит по реакции миграционной сополимеризации с образованием полимера линейного строения при температурах до 453 К, а затем в интервале температур 453–523 К — за счет полимеризации по двойным связям имидного цикла с образованием шитой структуры.

При термообработке смеси полиаминоимида с мочевиноформальдегидным олигомером наблюдается более интенсивное образование сукцинимидных циклов, чем в ПАИС (рис. 1), о чем свидетельствует заметное возрастание полосы поглощения 1185 см^{-1} в области температур

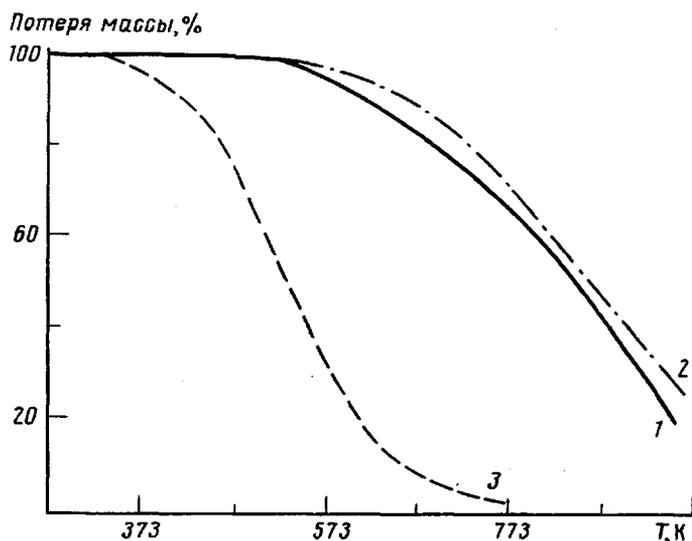


Рис. 3. Зависимость потери массы полимера от температуры: 1 — ПАИС, 2 — ПАИС+МФО, 3 — МФО

О термической стабильности полученного полимера и гомополимеров ПАИС и МФО судили по данным масс-спектрометрии. Исследование показало, что в полиаминоимиде менее стабильны сукцинимидные циклы, о чем свидетельствует появление в масс-спектрах пиков соответствующих ионов. Наибольший вклад в полный ионный ток ($I_{\text{ит}}$, рис. 2) при температурах до 673 К вносят ионы с $m/z=44, 55$ и 57, которые отвечают составу CO_2 , $[\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-]^+$, $[\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-]^+$, образующиеся также в результате фрагментации маленимидного цикла в масс-спектре исходного бис-маленимиддифенилметана.

При температурах выше 673 К происходит более глубокий распад полимера с выделением фрагментов с $m/z=82$ ($[-\text{CO}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}]^+$), 92 ($[-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-]^+$) и 198 ($[\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2]^+$), интенсивность которых возрастает при 773 К.

Деструкция мочевиноформальдегидного полимера начинается при 423–473 К с разрыва амидной связи и выделения фрагментов с $m/z=57$ ($[-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-]^+$), 43 ($[-\text{NH}-\text{CO}-]^+$) и 45 ($[-\text{N}-\text{CH}_2-\text{OH}]^+$).

При более высоких температурах выделяются фрагменты с $m/z=70$ ($[-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2)-\text{CO}-]^+$) и 85 ($[-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2)-\text{CONH}]^+$).

Термодеструкция полимера «гибридной» структуры существенно отличается от распада исходных полимеров. При сравнительно низких температурах (423–473 К) наблюдается наиболее интенсивное выделение продукта с $m/z=45$ ($[-\text{N}-\text{CH}_2\text{OH}]^+$), характеризующего отщепление концевой группы МФО. Следовательно, структурирование МФО в смеси при 423 К не протекает до конца, и мочевиноформальдегидный полимер имеет сильно разветвленную структуру с реакционноспособными концевыми группами (рис. 2).

В то же время, как свидетельствуют данные масс-спектрометрии, исходя из выделения летучих продуктов, деструкция полиаминоимида в смеси происходит при более высоких температурах, чем деструкция гомополимера.

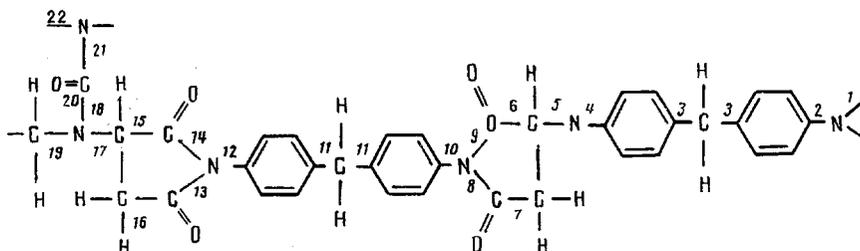
Определение термостойкости исходных и «гибридного» полимеров показало, что, несмотря на введение в ПАИС менее термостойкого моче-

Потеря массы в процессе изотермического нагревания полимеров на воздухе при 523 К

Полимер	Потеря массы (%) при продолжительности нагревания		
	3 ч	5 ч	10 ч
ПАИС	2,4	2,8	3,5
ПАИС + 30% МФО	14,2	15,0	15,7
МФО	55,2	57,9	60,0

Таблица 2

Энергия связей в полимере



Связь, №	Энергия связи, кДж/моль	Связь, №	Энергия связи, кДж/моль
1	396,2	12	371,1
2	364,3	13	418,0
3	390,8	14	420,9
4	364,5	15	357,3
5	335,8	16	369,2
6	358,2	17	356,5
7	369,5	18	343,5
8	418,0	19	361,8
9	420,5	20	442,6
10	371,1	21	432,6
11	390,8	22	365,7

виноформальдегидного олигомера, температура начала потери массы (5%) у «гибридной» структуры полимера повышается на 30° по сравнению с исходным полиаминоимидом и составляет 598 К. При этой температуре исходный мочевиноформальдегидный полимер разлагается на 75% (рис. 3).

Термоокислительную устойчивость полимеров определяли при нагревании в течение 10 ч на воздухе при 523 К. Потеря массы ПАИС при этой температуре не превышает 3,5%, в то время как мочевиноформальдегидный полимер теряет 60% массы. Полученный полимер «гибридной» структуры характеризуется более низкой (15,7%) потерей массы по сравнению с расчетной (25,3%) (табл. 1).

Для выяснения причин подобного аномального повышения термостойкости в смеси олигомеров был проведен расчет энергий связей в полиаминоимиде и в модифицированном полимере (табл. 2). Из таблицы видно, что в ПАИС менее устойчивой является связь —NH—CH— между диаминодифенилметаном и сукцинимидным циклом, энергия которой равна 336 кДж/моль, тогда как энергия связи сукцинимидного цикла с амини-

группой МФО [—NH—CH—] возрастает до 343,5 кДж/моль, что, вероятно, приводит к относительно более высокой термостойкости смеси полимеров.

Итак, в процессе термического воздействия на смесь полиаминоимида и мочевиноформальдегидного олигомера образуется «гибридная» структура, состоящая из химически связанных между собой сеток ПАИС и МФО, что приводит к повышению ее термостойкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулезнев В. И. Смеси полимеров. М., 1980. С. 304.
2. Грибова И. А., Федорова Л. С., Морозова Г. Е., Степочкина В. В., Комарова Л. Я., Сентюрихина М. И., Ярош В. М., Анохин В. В., Краснов А. П. // Трение и износ. 1990. Т. 11. № 4. С. 375.
3. Тростянская Е. Б., Михайлин Ю. А., Ляпунова Л. Л. // Пласт. массы. 1976. № 7. С. 52.
4. Сергеев В. А., Неделкин В. И., Юферов Е. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 9. С. 1936.
5. Gherasim M. G., Zugravescu I. // Europ. Polymer J. 1978. V. 14. № 12. P. 985.

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова
Российской академии наук,
Москва

Поступила в редакцию
06.08.91

A. P. Krasnov, I. A. Gribova, L. S. Fedorova,
G. Ye. Morozova, V. V. Stepochkina, L. I. Komarova,
M. I. Sentyurikhina, D. V. Zagorevskii, Yu. A. Borisov,
S. Kh. Dotdaev

STUDY OF REACTIONS IN THE MIXTURE OF POLYAMINOIMIDE WITH UREA-FORMALDEHYDE OLIGOMER

Summary

The process of the structure formation for thermostable crosslinked polymer obtained from the mixture of thermoreactive oligomers: thermostable polyaminoimide and less thermostable urea-formaldehyde oligomer has been studied. From IR-spectra, sol-gel analysis, mass spectrometry and bond energy calculation the interaction between urea-formaldehyde oligomer and polyaminoimide in the course of thermal treatment of the oligomers mixture resulting in the formation of the «hybride» structure of chemically bound networks having the higher thermal stability comparing with initial polymers was shown.